

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-126994

(43)公開日 平成 5 年(1993) 5 月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 2 1 F 9/06	5 8 1 C	9216-2G		
B 0 1 D 3/14	A	9153-4D		
G 2 1 F 9/08	5 1 1 B	9216-2G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平3-318382

(22)出願日 平成 3 年(1991)11月 6 日

(71)出願人 000224754

動力炉・核燃料開発事業団
東京都港区赤坂 1 丁目 9 番13号

(71)出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社
東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号

(72)発明者 五十嵐 寛

茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33 動力
炉・核燃料開発事業団 東海事業所内

(72)発明者 加藤 功

茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33 動力
炉・核燃料開発事業団 東海事業所内

(74)代理人 弁理士 山田 恒光 (外 1 名)

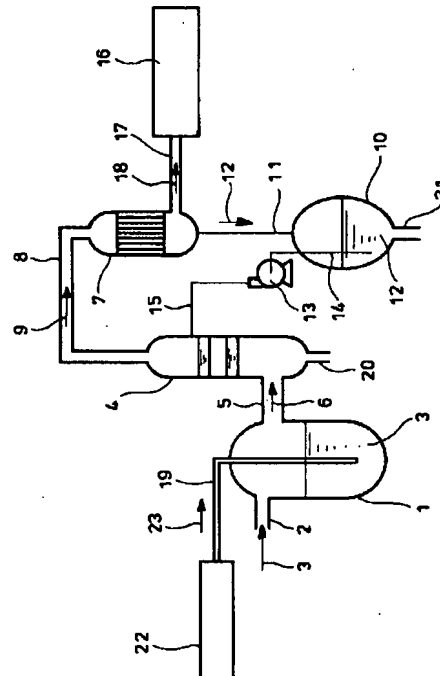
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ルテニウムの除去方法

(57)【要約】

【目的】 精留塔でのルテニウムの除去効率を向上させる。

【構成】 蒸発塔 1 に供給された高レベル放射性廃液 3 中に窒素酸化物 2 3 をバージすることにより、蒸発器 1 で蒸発した蒸気 6 に含まれるルテニウムは水に吸収されやすい形態となる。このため、ルテニウムは精留塔 4 で凝縮液 1 2 により容易に除去される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子燃料を再処理した際に発生する高レベル放射性廃液に窒素酸化物をバージした後、該高レベル放射性廃液を加熱して蒸気を発生させ、該蒸気を液と接触させて精留することを特徴とするルテニウムの除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はルテニウムの除去方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 原子燃料の再処理工程において発生した高レベル放射性廃液は、蒸発処理を行う必要があり、斯かる設備の一例は図6に示されている。

【0003】 図中、1は廃液供給管2から供給された高レベル放射性廃液3を蒸発処理するための蒸発器、4は蒸発器1で発生し管路5を通して送られて来た蒸気6を精留する精留塔、7は精留塔4で精留され管路8を通して送られて来た蒸気9を凝縮する凝縮器、10は凝縮器7で凝縮し、管路11を通して送られて来た凝縮液12を貯留する凝縮液槽、13は凝縮液槽10に貯留された凝縮液12を吸入管14を介し吸入し、吸入した凝縮液12を管路15を介し精留塔4へ環流するポンプ、16は凝縮器7で凝縮されずに管路17を介し送られて来たガス18を処理するオフガス処理装置、19は必要に応じ空気等をバージするための計装配管、20は精留塔4の下部に溜った液を排出する管路、21は凝縮液槽10に溜った凝縮液12を適宜排出する管路である。

【0004】 廃液供給管2から蒸発器1へ供給された高レベル放射性廃液3は、蒸発器1で加熱され蒸発して蒸気6となり、管路5を通して精留塔4へ導入され、ポンプ13により管路15を介して送給されて来た清浄な凝縮液12と接触して精留され、精留された蒸気9は管路8を通して凝縮器7へ送給され、凝縮器7で冷却されて凝縮し、得られた凝縮液12は管路11から凝縮液槽10へ導入され、吸入管14からポンプ13に吸込まれ、ポンプ13により管路15を介し精留塔4へ還流される。

【0005】 凝縮器7で凝縮されなかったガス18は管路17からオフガス処理装置16へ送給されて所定の処理を施され、精留塔4下部にたまった液は管路20から排出されて所定の処理を施され、凝縮液槽10にたまった余剰の凝縮液12は管路21から排出されて所定の処理を施される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述の高レベル放射性廃液3の蒸発処理の際には、ルテニウムが発生し、特に蒸発初期においては四酸化ルテニウム (RuO_4) が発生する。この RuO_4 は気液濃度比 (=凝縮器7から排出されるガス中の RuO_4 の濃度/凝縮液12中の RuO_4 の濃度) が大きい

ため精留塔4では除去できず、凝縮器7まで移行し、大部分の RuO_4 は、凝縮器7で凝縮された凝縮液12と共に凝縮液槽10に移行し、一部の RuO_4 は凝縮器7も通過してオフガス処理装置16へ搬入される。このため精留塔4では、ルテニウムに対する除染係数 (=高レベル放射性廃液3中のルテニウムの濃度/凝縮液12中のルテニウムの濃度) を高くすることができず、又凝縮液12と共に凝縮液槽10に移行した RuO_4 は気液濃度比が大きい凝縮液槽10へ空気をバージした場合には、バージ空気と反応して再揮発し易く、更に RuO_4 は高い酸化剤として作用し、種々の機器を汚染する虞れがある。

【0007】 本発明は上述の实情に鑑み、蒸発器で蒸発するルテニウムのうち RuO_4 を除去しやすい形態にし、精留塔でのルテニウムに対する除染係数を向上させることを目的としてなしたものである。

【0008】

【発明がなされるに至った根拠】 本発明者は、先ず図2に示すような RuO_4 の吸収挙動評価試験装置を用い、酸化反応により RuO_4 を発生させ、ルテニウムの気液濃度比を測定した。すなわちポンプ31により RuCl_3 溶液32を、又ポンプ33により $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液34を夫々反応器或いは発生器35に供給して該反応器或いは発生器35において揮発性の RuO_4 を発生させ、ブロワ36により空気37を反応器或いは発生器35に供給し、反応器或いは発生器35で発生した RuO_4 を含むルテニウムを空気37と共に管路38へ送り出し、管路38の途中で水蒸気39を管路38へ供給し、ルテニウム、空気、水蒸気等の混合したガスを保温ヒータ40を備えた石英フィルタ41へ送り、保温ヒータ40で加熱すると共に石英フィルタ41で前記ガス中に含まれている粒子状のルテニウムを除去し、しかる後、粒子状のルテニウムを除去したガス42を凝縮器43へ送って水蒸気を凝縮させ、凝縮液44を恒温槽45に設置した容器46で受け、凝縮しないガス47を容器46から吸収液48の入ったサンプリング瓶49へ送ってガス47中の RuO_4 を吸収液48に吸収させ、 RuO_4 が除去された後のガス50を積算流量計51へ通してガス50の流量を積算する。

【0009】 而して、凝縮器43入口ガス42におけるルテニウム濃度 B (ppm)、容器46にたまった凝縮液44中のルテニウムの濃度 X (mol/mol)、凝縮器43出口のガス47中のルテニウムの濃度 Y (mol/mol) を得られた試料を基に化学分析により求めた。その結果は表1の①に示されている。

【0010】 この結果を見ると、測定したルテニウムの気液濃度比 (Y/X) は4.2であり、これは RuO_4 が凝縮液44中の濃度の4.2倍の濃度でガス47中に存在することを示しており、 RuO_4 が水に吸収されにくいことを示している。

3

【0011】次に、本発明者は、図3に示すような模擬廃液沸騰時の揮発性ルテニウム吸収挙動評価試験装置を用い、高レベル放射性廃液を模擬した廃液を作り、ルテニウムの気液濃度比を測定した。すなわち、反応器或いは発生器52中に収納されている模擬廃液53を沸騰状態まで加熱し、反応器或いは発生器52内で揮発性ルテニウムを発生させ、ブロワ54により空気55を反応器或いは発生器52に供給し、反応器或いは発生器52で発生した揮発性ルテニウムを空気55と共にガスとして管路56へ送出し、該ガスを保温ヒータ57を備えた石英フィルタ58へ送り、保温ヒータ57で加熱すると共に石英フィルタ58でガス中に含まれている粒子状のルテニウムを除去し、しかる後、粒子状のルテニウムを除去したガス59を凝縮器60へ送って凝縮させ、凝縮液61を容器62で受け、凝縮しないガス63をCCl₄の吸収液64の入ったサンプリング瓶65へ送ってガス63中の揮発性ルテニウムを吸収液64に吸収させ、揮発性ルテニウムが除去された後のガス66を積算流量計67へ送ってガス66の流量を積算する。

【0012】而して、凝縮器60入口のガス59中におけるルテニウム濃度B (ppm)、容器62にたまった凝縮液61中のルテニウムの濃度X (mol/mol)、凝縮器60出口のガス63中のルテニウムの濃度Y (mol/mol)を得られた試料を基に化学分析により求めた。その結果は表1の②に示されている。

【0013】この結果を見ると、測定した揮発性ルテニウムの気液濃度比(Y/X)は、0.785と比較的大きな値となり、揮発性ルテニウムは水に吸収されにくいことが分かった。また、模擬廃液53が沸騰直前のガス63をサンプリングした吸収液64の吸収スペクトルを測定したところ、RuO₄の吸収ピーク(310nm, 400nm)に一致し、ウィルソンのように、高レベル放射性廃液の蒸発処理時に発生する揮発性ルテニウムには、RuO₄が含まれるものと考えられる。

【0014】一方、図2の装置を使用し、反応器或いは発生器35から排出されたオフガスに窒素酸化物68をバージし、前述したと同様の手順によりルテニウムの気液濃度比(Y/X)を測定したところ、窒素酸化物68の濃度を上げると気液濃度比(Y/X)は大幅に低下した。この結果は図4及び図5に示されており、窒素酸化物の濃度をあげると、RuO₄が水に吸収され易くなることが分かる。

【0015】そこで、図3の装置を使用し、反応器或いは発生器52での模擬廃液53の沸騰時に、窒素酸化物69としてNOを反応器或いは発生器52にバージし、前述と同様の手順でルテニウムの気液濃度比(Y/X)を測定したところ、表2に示すように、NOをバージしない場合に比較してNOをバージした場合には、ルテニウムの気液濃度比(Y/X)の低下が認められた。

【0016】

【表1】

表1

ルテニウム の発生方法	ルテニウム				凝縮器の 液ガス比 (mol/mol)	気液濃度比 (Y/X) (mol/mol/ mol/mol)
	捕集した全 ルテニウム量 (Ru) (mol/h)	凝縮器入口 ガス中の濃度 (B) (ppm)	凝縮液中 濃度 (X) (mol/mol)	凝縮器出口 ガス中の濃度 (Y) (mol/mol)		
①酸化反応	4.04×10^{-6}	0.81	1.64×10^{-7}	6.95×10^{-7}	0.7	4.2
②模擬廃液の 沸騰	1.06×10^{-6}	3.77	9.27×10^{-7}	7.28×10^{-6}	3.3	0.785

【0017】

* * 【表2】

表2

バージガス	ルテニウム				凝縮器の 液ガス比 (mol/mol)	NO _x /Ru (A/B) (mol/mol)	気液濃度比 (Y/X) (mol/mol/ mol/mol)	備考
	Air (l/min)	NO (A) (ppm) (mol/h)	捕集した全 ルテニウム量 (Ru) (mol/h)	凝縮器入口 ガス中の濃度 (B) (ppm)	凝縮液中 濃度 (X) (mol/mol)	凝縮器出口 ガス中の濃度 (Y) (mol/mol)		
1.05	0	0	1.06×10^{-5}	3.77×10^{-6}	9.27×10^{-7}	7.28×10^{-7}	0.785	NO A-γ せず
1.08	2370	6.86×10^{-3}	1.54×10^{-6}	5.33×10^{-7}	3.58×10^{-7}	$< 1.30 \times 10^{-8}$	$< 3.68 \times 10^{-3}$	NO A-γ せず

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、原子燃料を再処理した際に発生する高レベル放射性廃液に窒素酸化物をバージした後、該高レベル放射性廃液を加熱して蒸気が発生させ、該蒸気を液と接触させて精留するものである。

【0019】

【作用】高レベル放射性廃液中に窒素酸化物をバージすると高レベル放射性廃液の蒸発処理時に発生する揮発性ルテニウムは液に吸収され易い形態となるため、精留に*50

*より容易に除去される。

【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を添付図面を参照しつつ説明する。

【0021】図1は本発明のルテニウムの除去方法が適用される高レベル放射性廃液処理装置の一例で、基本的な構成は図6に示す装置と略同じであるが、本実施例においては、計装配管19と窒素酸化物供給装置22が接続されている。なお、図中、23はNO等の窒素酸化物であり、又図6に示すものと同一のものには同一の符号

が付してある。

【0022】蒸発器1へは、廃液供給管2から高レベル放射性廃液3が供給され、蒸発器1中の高レベル放射性廃液3には窒素酸化物供給装置22から計装配管19を介して窒素酸化物23がパージされる。このため、高レベル放射性廃液3が蒸発することにより生じる蒸気6に含まれるルテニウム中の RuO_4 が吸収しやすい形態に変化し、ルテニウムは精留塔4において、ポンプ13から吸収される凝縮液12に容易に吸収される。従って、精留塔4から排出される蒸気9及び凝縮器7から排出されるガス18中のルテニウムの量特に RuO_4 の量は著しく減少する。

【0023】すなわち、 RuO_4 のままでは、 RuO_4 の気液濃度比から計算上期待できる精留塔4のルテニウム除去効率は運転条件にもよるが高々2程度であるが、本実施例では、揮発した RuO_4 は窒素酸化物により水に吸収されやすくなるため、数千程度は期待できる。このため、精留塔4でのルテニウムに対する除染係数は大幅に向上し、揮発しない物質の除染係数に略等しい除染係数になることが期待できる。

【0024】又、 RuO_4 は窒素酸化物23により別の形態(クラインはニトロシルルテニウムとしている)になるため、種々の機器に酸化剤として作用することがなくなり、ルテニウムによる汚染範囲を狭くできる。

【0025】更に、再処理工程は硝酸溶液を取扱うため、窒素酸化物をパージすることは、材料上もプロセス上も問題はない。

【0026】

【発明の効果】本発明のルテニウムの除去方法によれば、高レベル放射性廃液中のルテニウムは、窒素酸化物により除去が容易な形態になるため、精留塔でのルテニウムの除去効率を向上させることができ、その結果、種々の機器のルテニウムによる汚染を防止できる、等種々の優れた効果を奏し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のルテニウムの除去方法が適用される高レベル放射性廃液処理装置のフローチャートである。

【図2】本発明がなされる根拠となった RuO_4 の吸収挙動評価試験装置のフローチャートである。

【図3】本発明がなされる根拠となった模擬廃液沸騰時の揮発性ルテニウム吸収挙動評価試験装置のフローチャートである。

【図4】 RuO_4 の気液濃度比に及ぼす NO_2 の影響を示すグラフである。

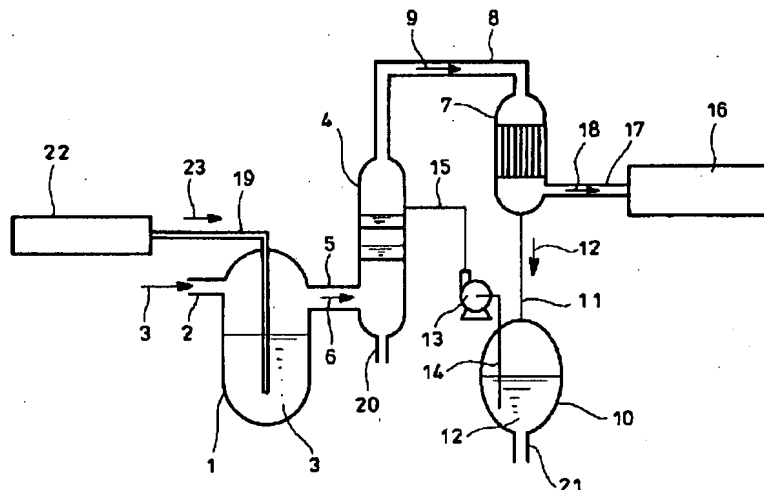
【図5】 RuO_4 の気液濃度比に及ぼす NO の影響を示すグラフである。

【図6】従来の高レベル放射性廃液処理装置のフローチャートである。

【符号の説明】

- 3 高レベル放射性廃液
- 6 蒸気
- 12 凝縮液(液)
- 23 窒素酸化物

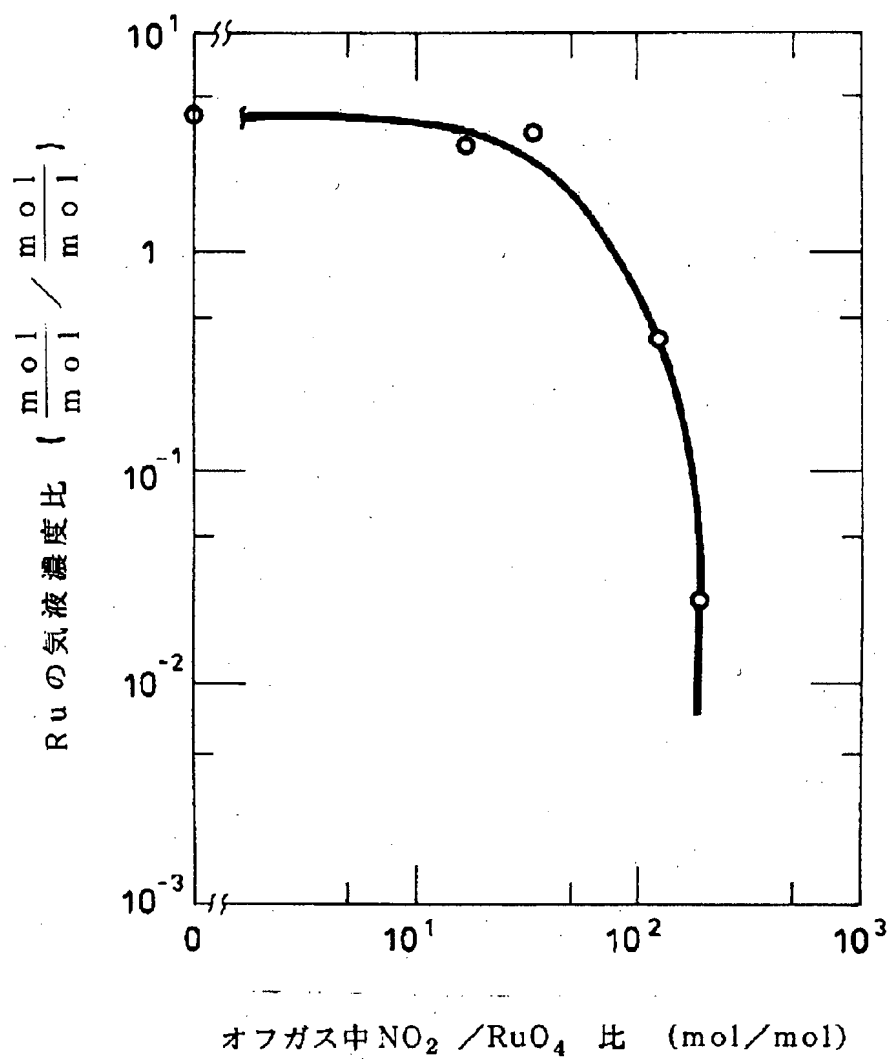
【図1】



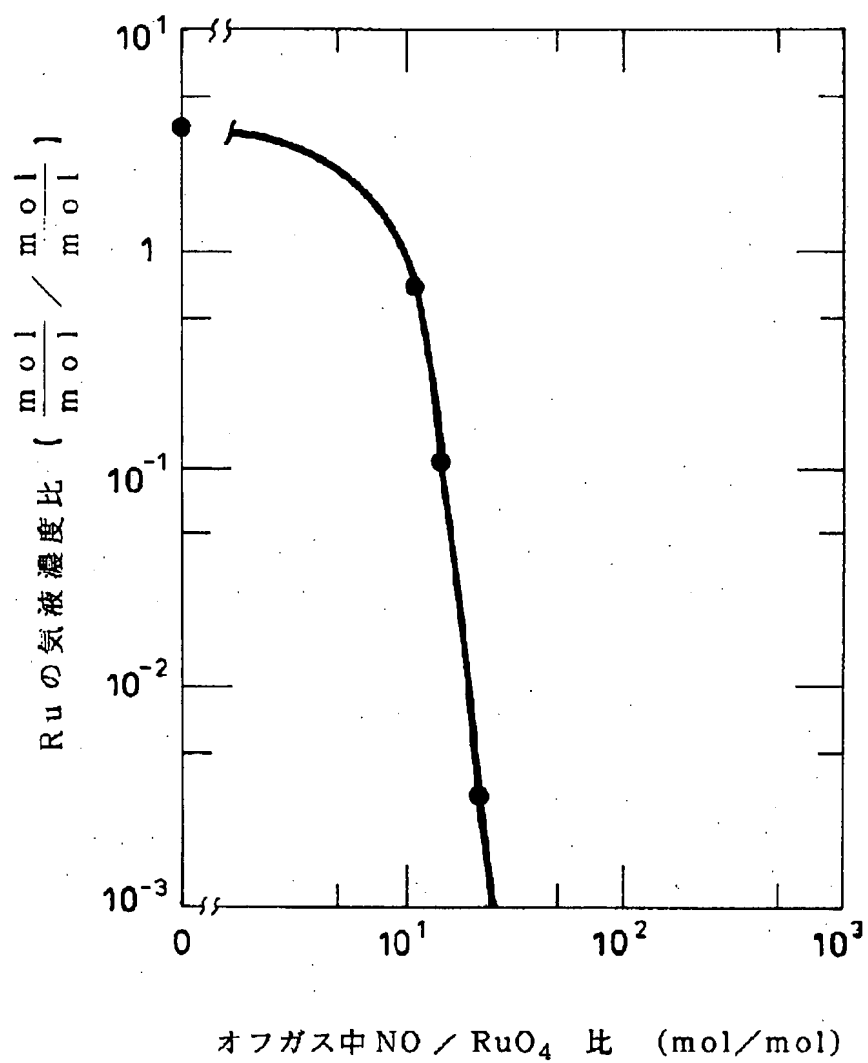
A schematic diagram of a chemical process system. The system includes two feed streams, 32 and 34, which enter a large vertical vessel 35 through pumps 33. A third feed stream, 37, enters the top of vessel 35 through pump 31. A fourth feed stream, 38, enters the side of vessel 35 through pump 36. The output of vessel 35 flows through a valve 39 and a heat exchanger 40. The heat exchanger 40 has a cooling jacket 41. The process stream then enters a vertical column 42, which is equipped with a reboiler 43 at the bottom and a condenser 44 at the top. The reboiler 43 is heated by a heating medium 45 in a jacket. The condenser 44 is cooled by a cooling medium 46 in a jacket. The output of the condenser 44 flows through a valve 47 and a pump 48 into a storage tank 49. The output of the storage tank 49 flows through a valve 50 and a pump 51 into a final destination.

A schematic diagram of a chemical process system. The system includes a vertical vessel 52 with an internal stirrer 53. Two feed streams, 54 and 55, enter the top of vessel 52. Stream 54 passes through a pump and a valve. Stream 55 passes through a valve. The output of vessel 52 flows through a horizontal pipe 56, which contains a valve 57, and then through a heat exchanger 58. The stream then enters a vertical column 59. The bottom product of column 59 is stream 60, which flows through a valve 61 into a round-bottom flask 62. A side stream from column 59 is stream 63, which flows into a rectangular tank 64. Tank 64 has a liquid level indicator 65. The output of tank 64 is stream 66, which flows into a square control unit 67. The control unit 67 has a circular dial with a needle. The entire system is connected by various pipes and valves.

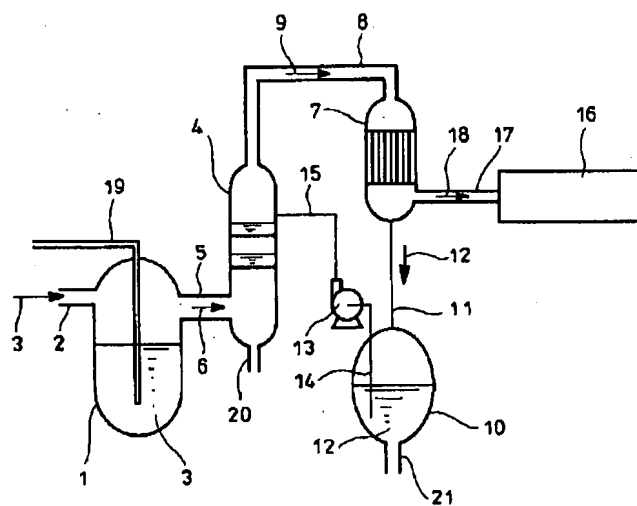
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 前川 弘道
 神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地 石
 川島播磨重工業株式会社横浜第一工場内

(72)発明者 綾部 統夫
 東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島
 播磨重工業株式会社東二テクニカルセンタ
 ー内